

Helsinki 19.3.2004

REC'D 26 MAR 2004

WIPO

PCT

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

Outokumpu Oyj  
Espoo

Patentihakemus nro  
Patent application no

20030285

Tekemispäivä  
Filing date

26.02.2003

Kansainvälinen luokka  
International class

C22B

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä sinkin talteenottamiseksi vastavirtaliuotuksella"

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

*Markkula Tehikoski*

Markkula Tehikoski  
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €  
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

## MENETELMÄ SINKIN TALTEENOTTAMISEKSI VASTAVIRTALIUOTUKSELLA

Keksintö kohdistuu menetelmään sinkkiä sisältävien materiaalien liuottamiseksi sinkin elektrolyyttisen talteenoton yhteydessä. Menetelmän mukaisesti sinkkipasutetta liuotetaan ensin neutraaliliuotusvaiheessa, josta tulevaa kiintoainetta ja sinkkirikastetta liuotetaan rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaiheessa. Rikasteen liuotus tapahtuu alhaisessa happoväkeyydessä samalla kun rauta saostuu jarosiittina. Rikasteen liuotusta jatketaan konversiovaiheessa, joka tapahtuu korkeassa happoväkeyydessä, jolloin myös ferriitit liukenevat ja jarosiitin saostuminen jatkuu. Menetelmässä kiintoaine ja liuos syötetään eri vaiheisiin toisiinsa nähdien vastavirtaan, jolloin eri vaiheiden neutralointitarve vähenee. Neutraaliliuotusvaiheessa muodostunut sinkkisulfaattiliuos johdetaan sinkin elektrolyyttiseen saostukseen ja rauta erotetaan viimeisestä liuotusvaiheesta jarosiittina.

Sinkin elektrolyytisessä valmistuksessa käytetään yleensä lähtömateriaalina sinkkipasutetta, joka on saatu pasuttamalla sulfidisia sinkkirikasteita. Pasutteen pääkomponentti on sinkkioksidi,  $ZnO$ , mutta osa sinkistä on myös 20 sitoutunut rautaan sinkkiferriittinä  $ZnO \cdot Fe_2O_3$ . Sinkkiferriitin määrä on yleensä niin merkittävä, että sinkin talteenotto tästä on välttämätöntä. Sinkkioksidi liukenee rikkihappopitoiseen liuokseen helposti korkeassakin pH:ssa, kun taas ferriitti pitää liuottaa tästä suuremmassa happopitoisuudessa. Ferriitin liuotus suoritetaan usein erillisessä vaiheessa, jossa sekä 25 sinkki että rauta saatetaan liuokseen. Saadusta liuoksesta pitää suurin osa raudasta saostaa ennen kuin liuos voidaan palauttaa neutraaliliuotukseen ja sitä kautta sinkkisulfaattiliuoksen liuospuhdistukseen ja elektrolyysiin. Edellä mainittua prosessia on kuvattu mm. US-patenteissa 3,434,947 ja 3,493,365.

30 Teollisessa prosessissa sinkkioksidin liuotus, neutraaliliuotus, suoritetaan yleensä pH:ssa 2 – 5 ja ferriitin liuotus happopitoisuudessa 30 – 100 g  $H_2SO_4/l$ . Ferriitiliuotuksesta tuleva liuos, joka sisältää liuotetun sinkin ja

raudan, on hyvin hapan, ja se esineutraloidaan ennen kuin rauta saostetaan siitä. Ferriittien liuotus voidaan myös yhdistää raudan saostusvaiheeseen. Tätä menetelmää kutsutaan konversioprosessiksi ja sitä on kuvattu mm. US-patentissa 3,959,437.

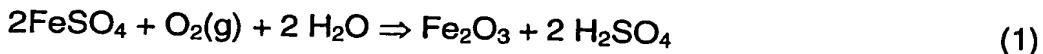
5

Sinkkioksidin eli pasutteen liuotukseen on nykyisin yhä suuremmassa määrin yhdistetty myös sinkkirikasteen liuotus. Rikaste johdetaan joko ferriittien liuotukseen tai liuotetaan erillisenä paineliuotuksena. Rikasteliuotuksessa pääkomponenttina on sinkkisulfidi, ZnS. Lisäksi rikasteessa rautaa on sitoutunut pyriittiin  $FeS_2$ , ja osa sinkkisulfidin sinkistä voi olla raudan korvaamaa. Tämän vuoksi myös rikasteen liuotukseen perustuvassa tai rikasteen liuotusvaiheen sisältävässä sinkkiprosessissa tarvitaan raudanpoistovaihe. Raudan saostusprosesseja on käytössä kolme, ja niiden mukaisesti rauta saostetaan joko jarosiittina, kuten  $Na[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ , götiittinä  $FeOOH$  tai hematiittina  $Fe_2O_3$ . Kun rauta saostetaan jarosiittina tai götiittinä, on saostuksessa käytettävä neutralointiainetta reaktioissa vapautuvan rikkihapon neutraloimiseen. Normaalisti neutralointiaine on pasutetta.

Perinteisessä jarosiittiprosessissa rauta saostetaan lähellä liuoksen kiehumispistettä olevassa lämpötilassa. Vapaa happo neutraloidaan arvoon 3 – 5 g/l  $H_2SO_4$  (optimi pH 1,5). Sinkkisulfaattiliuoksen rautamäärä on 20-35 g/l. Jotta jarosiitti saisi olennaisesti kiteisen muodon, jolla on edulliset laskeutumisominaisuudet, liuokseen johdetaan myös kalium- natrium- tai ammoniumioneja. Götiittisaostusta on kuvattu esimerkiksi US-patentissa 4,676,828.

Tässä menetelmässä on raudan saostukseen menevässä sinkkisulfaattiliuoksessa vapaan hapon määrä 4 – 8 g/l ja ferriraudan määrä 1 – 2 g/l. Pääosa raudasta on ferromuodossa. Liuokseen johdetaan happea ja pasutetta, jolloin rauta hapettuu ja pH:n noustessa saostuu götiittinä.

Kun rauta saostetaan hematiittina, se tapahtuu liuoksesta, josta rauta on ensin pelkistetty kolmiarvoisesta kaksiarvoiseksi. Tämän jälkeen rauta saostetaan hydrolyyttisesti hapettamalla ilman neutralointia:



Raudan saostus suoritetaan kuitenkin autoklaavissa lämpötilassa noin 200 °C hapan osapaineessa noin 18 bar, mikä on oleellisesti rajoittanut menetelmän käyttöönnottoa, vaikka hematiitti onkin ympäristöystävällisin rautasakan olomuoto.

5

US-patentissa 6,475,450 on kuvattu sinkin talteenottoprosessi, jossa on yhdistetty pasutteen ja rikasteen liuotus. Sinkkipasutetta liuotetaan normaalisti neutraaliliuotusvaiheessa, josta saatava liuos johdetaan

10

liuospuhdistuksen kautta elektrolyysiin. Neutraaliliuotuksen sakka, joka sisältää lähinnä sinkkiferriitin, johdetaan seuraavaan liuotusvaiheeseen, joka on samalla myös sinkkirikasteen liuotusvaihe. Rikastetta liuotetaan elektrolyysin paluuhappoon ja götiitin saostuksesta tulevan kiintoaineen kolmiarvoisen raudan avulla. Liuotuksen olosuhteet säädetään sellaisiksi,

15

että ferriitit liukenevat. Kolmiarvoista rautaa saadaan siten liuenneista ferriiteistä ja sen lisäksi myöhemmästä raudan hapetusvaiheesta palautetaan kolmiarvoista rautasakkaa tähän vaiheeseen. Rikasteen liuotusvaiheesta saadaan liuos, joka sisältää sekä sinkin että raudan kaksiarvoisena liuoksessa. Rikki ja pääosa muista arvometalleista jää sakkaan. Rikasteen

20

liuotusvaiheesta saatu liuos hapetetaan seuraavassa, raudan hapetusvaiheessa, kolmiarvoiseksi ja saostetaan götiittinä, mutta sitä varten pitää liuos ensin neutraloida, ja neutralointi suoritetaan sinkkipasutteen avulla. Muodostetusta sakasta osa kierrätetään takaisin rikasteen liuotukseen ja osa johdetaan raudan saostukseen. Raudan hapetusvaiheesta tuleva liuos

25

johdetaan neutraaliliuotukseen. Patentin juoksukaaviossa on seuraavana vaiheena vahvahappoliuotus, jossa rauta liuotetaan uudelleen pelkistävissä olosuhteissa ( $\text{SO}_2$ ) ja samalla myös hapetusvaiheeseen syötetyn pasutteen ferriitit liukenevat. Patentin mukaisesti rauta saostetaan joko hematiittina, jarosiittina tai götiittinä. Raudan saostusvaiheessa rauta joudutaan jälleen

30

hapettamaan ferrimuotoon. Raudan saostusvaiheesta tuleva sinkkisulfaatti-liuos johdetaan neutraaliliuotusvaiheeseen.

Edellä kuvatussa US-patentissa 6,475,450 raudan hapetusvaiheesta kierrätettävän sakan määrä on suuri, sillä reaktion (1) mukaisesti yhden sinkkisulfidimoolin liuottamiseksi tarvitaan yksi mooli ferrisulfaattia. Pasute sisältää ferriittejä yleensä 5 – 15%, joten kaikki muu kolmiarvoinen rauta pitää kierrättää vaiheeseen, koska rikasteen liuotusvaiheeseen ei syötetä happea raudan hapettamiseksi. Raudan hapetusvaiheen jälkeen on prosessissa vahvahappoliuotus, jossa kolmiarvoiseksi hapetettu rauta uudelleen liuotetaan. Kun rauta saostetaan hematiittina, se tehdään johtamalla ko. liuos autoklaaviin ja hapettamalla se siellä. Patentissa on kuitenkin mainittu myös, että rauta voidaan saostaa jarosiittina tai götiittinä. Kuten edellä on todettu, jarosiitti- ja götiittisaostusta ei voi suorittaa suoraan vahvahappoliuotuksen jälkeen, vaan liuos on ensin neutraloitava, joten prosessi tarvitsee vielä yhden lisävaiheen. Jos neutralointi suoritetaan pasutteella, menetetään ainakin osa pasutteen sinkistä. Prosessivaiheiden neutralointi pasutteella tuo aina joko lisävaiheita prosessiin, mikäli pasutteen sisältämä sinkki halutaan kaikki ottaa talteen tai sitten sinkin kokonaissaanti heikkenee.

US-patentissa 5,858,315 on kuvattu myös eräs menetelmä, jossa on yhdistetty sinkkirikasteen liuotus sinkkipasutteen liuotukseen. Pasutteelle suoritetaan ensin neutraaliliuotus, josta saatu sinkkisulfaattiliuos johdetaan liuospuhdistuksen kautta sinkin elektrolyyttiseen saostukseen. Neutraali-liuotuksessa liukenevalla jäänyt sakka johdetaan ferriittien liuotukseen, joka tapahtuu paluuhapon ja hapan läsnäollessa. Rikasteen liuotus voidaan suorittaa joko ferriittien liuotuksen kanssa samassa vaiheessa tai erillisenä vaiheena. Kaksivaiheisessa liuotuksessa ferriittien liuotuksesta tuleva liuos, joka sisältää nyt pasutteen raudan pääosin kaksiarvoisena sekä ferriittien liuotuksessa muodostuneen sinkkisulfaatin, johdetaan rikasteen liuotusvaiheeseen. Rikasteen liuotusvaiheeseen johdetaan myös happea. Liuotuksen viimeisessä reaktorissa liuos neutraloidaan pasutteella. Liukenevaton sakka palautetaan ferrittien liuotusvaiheeseen ja sinkki- ja rautarikas liuos johdetaan raudan saostusvaiheeseen. Raudan saostusvaiheeseen johdetaan vielä puhdasta pasutetta neutralointiaineeksi ja rauta

saostetaan hapen avulla götiitiksi. Raudan saostusvaiheesta tuleva sinkkisulfaattiliuos johdetaan neutraaliliuotusvaiheeseen.

US-patentissa 5,858,315 kuvattuun menetelmään tulee useita vaiheita, sillä 5 neutralointiaineena käytetyn pasutteen sinkki pyritään ottamaan talteen. Lisäksi raudan saostus suoritetaan aina omana vaiheenaan.

US-patentissa 6,340,450 on kuvattu sinkin suoraliuotusmenetelmää, jossa sinkkipasutteen liuotus suoritetaan ensin neutraaliliuotusvaiheessa.

10 Neutraaliliuotuksesta saatu liuos johdetaan liuospuhdistuksen kautta sinkkielektrolyysiin ja muodostunut sakka konversiovaiheeseen, johon johdetaan myös sinkkisulfidirikaste. Konversiovaiheessa pasutteen ferriitit liukenevat yhdessä sinkkirikasteen kanssa samalla kun rauta saostuu jarosiittina. Patentin erään suoritustavan mukaan (kuva 2) sinkkirikaste johdetaan konversiovaiheen loppuosaan, jolloin ferriitti on liuennut ja jarosiitti alkanut saostua. Konversiovaiheen rikkihappopitoisuus säädetään alueelle 10-40 g/l. Konversiovaiheen jälkeisessä jarosiitin suodatuksessa erotettu sinkkisulfaattiliuos johdetaan takaisin neutraaliliuotukseen.

15 20 US-patentissa 6,340,450 kuvattussa menetelmässä konversio- ja rikasteen liuotusvaihe suoritetaan suhteellisen korkeassa happoväkevyydessä. Tästä vaiheesta tuleva sinkkisulfaattipitoinen liuos johdetaan neutraaliliuotukseen, ja koska liuoksessa on happoa, se pitää neutraaliliuotusvaiheessa neutraaloida. Mitä korkeampi liuoksen happopitoisuus on, sitä korkeampi on yleensä 25 myös liuoksessa olevan raudan määrä. Sen seurauksena raudan kerto prosessissa kasvaa.

Kaikissa edellä kuvatuissa menetelmissä kiintoaine ja liuos virtaavat ollenaisesti samaan suuntaan, joka aiheuttaa suuren neutralointitarpeen 30 ja/tai monivaiheisen prosessin.

Nyt on kehitetty uusi menetelmä sinkkipitoisten lähtömateriaalien liuottamiseksi sinkin elektrolyyttisen talteenoton yhteydessä. Menetelmän mukaisesti lähtömateriaaleja eli sinkkipasutetta ja sinkkisulfidia liuotetaan kolmessa vaiheessa, joissa vaiheiden rikkihappopitoisuus nousee kiintoaineen kulkusuunnan mukaisesti. Liuotusvaiheissa muodostuneet kiintoaine ja liuos johdetaan koko prosessin ajan toisiinsa nähdien vastavirtaan.

Ensimmäinen liuotusvaihe on neutraaliliuotusvaihe, jossa sinkkirikasteen pasutuksessa syntyvää pasutetta liuotetaan, ja josta saatava sinkkisulfaatti-  
10 liuos johdetaan liuospuhdistuksen kautta sinkin elektrolyyttiseen saostukseen. Pasute liuotetaan prosessin seuraavasta liuotusvaiheesta tulevaan, sinkin ja raudan sulfaatteja sisältävään liuokseen ja elektrolyysin rikkihappopitoiseen paluuhappoon. Ferroraudan hapettamiseksi ja saostamiseksi ferrihydroksidina liuotusvaiheeseen johdetaan happea ja/tai ilmaa.

15 Kaikki prosessiin johdettava sinkkisulfidirikaste ja neutraaliliuotuksessa liuknenematta jäänyt kiintoaine johdetaan seuraavaan liuotusvaiheeseen, jota voidaan kutsua yhdistetyksi rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaiheeksi, joka suoritetaan matalassa happoväkeyyydessä. Liuotusvaiheen liuksena käytetään prosessin seuraavasta vaiheesta, konversiovaiheesta, tulevaa sinkki- ja rautasulfaattipitoista hapanta liuosta. Rikasteen liuotusvaiheessa liuotetaan osa rikasteesta, mutta samalla toimitaan olosuhteissa, joissa rauta saostuu jarosiittina.

25 Toisesta liuotusvaiheesta jäänyttä kiintoainetta liuotetaan prosessin viimeisessä vaiheessa, konversiovaiheessa, elektrolyysin paluuhapon ja hapen avulla korkeassa happopitoisuudessa, jolloin pasutteen ferriitit ja rikasteen liuknenematta jääneet sinkin yhdisteet liukenevat ja rauta saostuu jarosiittina.. Viimeisessä liuotusvaiheessa liuknenematta jäänyt sakka sisältää  
30 raudan jarosiittimuodossa ja rikasteen rikin. Tästä vaiheesta saatu sinkkisulfaattipitoinen liuos johdetaan ensimmäiseen rikasteen liuotusvaiheeseen ja sekä edelleen neutraaliliuotusvaiheeseen. Kaikki liuotusvaiheet

suoritetaan atmosfäärisissä olosuhteissa ja lämpötila pidetään alueella 80 °C – liuoksen kiehumispiste.

5 Keksinnön olennaiset tunnusmerkit kävät esille oheisista patenttivaati-muksista.

Keksintöä kuvataan myös oheisen virtauskaavion 1 avulla.

10 Kuten edellä on todettu, sinkin elektrolyytisessä talteenotossa on ensimmäisenä hydrometallurgisena vaiheena neutraaliliuotus NL, jossa liuotetaan pasutetta prosessin seuraavasta vaiheesta kierrätettävän sinkkisulfaattiliuoksen ja elektrolyysistä tulevan rikkihappopitoisen paluuhapon avulla. Virtauskaaviossa on sinkkisulfaattipitoisen liuoksen kulkua kuvattu katkoviivalla. Neutraaliliuotusvaihe suoritetaan useammassa reaktorissa ja 15 vaiheen pääteeksi suoritetaan liuoksen ja kiintoaineen erotus sakeuttimessa. Vaiheesta toiseen syötettävällä kiintoaineella tarkoitetaan tässä yhteydessä sakeuttimen alitetta, joka sisältää sekä vaiheeseen syötetyn mutta liukenevalla jääneen kiintoaineen että reaktioiden myötä saostuneen kiintoaineen. Nyt kehitetyn menetelmän mukaisesti prosessin kiintoaine ja 20 liuos kulkevat vastavirtaan toisiinsa nähden. Siten neutraaliliuotusvaiheeseen johdetaan sinkkisulfaattiliuos prosessin seuraavasta vaiheesta eli rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaiheesta, jossa happopitoisuus pidetään suhteellisen matalana, noin 2 - 20 g/l, edullisesti välillä 5 – 15 g/l. Tämän vuoksi myös neutraaliliuotukseen johdettavan sinkkisulfaattiliuoksen happopitoisuus on suhteellisen matala. Tämä on edullista prosessille, sillä se 25 tarkoittaa, että neutraaliliuotusvaiheessa ei tarvita pasutetta ylimäärin liuoksen hapon neutraloimiseen.

30 Neutraaliliuotusvaiheen yksi tarkoitus on valmistaa sinkkisulfaattiliuos, jossa raudan määrä on mahdollisimman matala, edullisesti alle 10 mg/l. Prosessin myöhemmästä vaiheista neutraaliliuotukseen tuleva sinkkisulfaattiliuos sisältää aina jonkin verran rautaa, ja kun sinkkipitoinen liuos tulee vaiheesta,

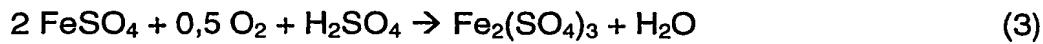
jonka hoppoitoisuus on suhteellisen matala, myös raudan määrä on matalampi. Prosessille on edullista, että mahdollisimman suuri määrä neutraaliliuotukseen tulevasta raudasta on kaksiarvoisessa muodossa eli ferrosulfaattina. Rauta hapetetaan neutraaliliuotusvaiheessa edullisesti 5 hapen ja/tai ilman avulla rautahydroksidiksi  $\text{Fe(OH)}_3$  ja saostetaan liuoksesta. Kun rauta saostetaan ferrihydroksidina, voidaan saostuksen yhteydessä liuoksesta keräsaostaa myös sinkkielektrolyysisä haitallisia hivenaineita kuten germanium ja antimoni. Kun näiden metallien saostus 10 tapahtuu neutraalliuotusvaiheen yhteydessä, välttyään erilliseltä puhdistusvaiheelta sinkkisulfaattiliuoksen liuospuhdistuksessa.

Neutraaliliuotuksessa syntynyt sinkkisulfaattiliuos johdetaan liuospuhdistuksen eri vaiheisiin ja liuoksesta erotettu kiintoaine seuraavaan vaiheeseen, joka tämän menetelmän mukaisesti on rikasteen liuotus- ja jarosiitin 15 saostusvaihe. Tämäkin vaihe suoritetaan jälleen useammassa reaktorissa. Ensimmäisenä osana vaihetta on rikasteen liettäminen liuokseen, mikä liuos tulee prosessin seuraavasta vaiheesta eli konversiovaiheesta. Konversiovaiheesta tuleva liuos on hapan rautapitoinen sinkkisulfaattiliuos. Rikasteen liuotusvaiheessa hoppotaso pidetään suhteellisen matalana, luokkaa 5-15 20 g/l, ja sen vuoksi konversiovaiheesta tulevan liuoksen hoppoa neutraloidaan neutraaliliuotuksesta tulevan sakan ja rikasteen avulla. Koska neutraaliliuotus suoritetaan menetelmässä yksivaiheisena, osa pasutteen sinkkioksista jää liukematta ja se toimii rikasteen liuotusvaiheessa hapon neutraloijana ja samalla sinkkioksidin sinkki liukenee sinkkisulfaatiksi. 25 Happotason säätöön käytetään paluuhappoa. Tähän vaiheeseen syötetään myös happea ja/tai ilmaa, jotta rauta pysyisi ferrimuodossa. Jotta vaiheessa oleva rauta saostuu jarosiittina, vaiheeseen johdetaan alkali- tai ammoniumyhdistettä jarosiitin saostamiseksi kiteisenä, esim. ammoniumjarosiittina. Jarosiitin saostumiseen tarvittavat jarosiittiyytimet saadaan vaiheen sisäisen 30 kierron avulla. Saostuva rauta on peräisin neutraaliliuotuksen kiintoaineesta ja konversiovaiheesta tulevasta liuoksesta.

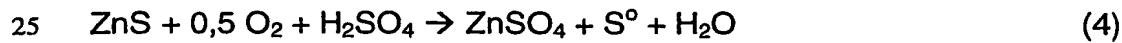
Rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaiheen lopussa on jälleen liuoksen ja kiintoaineen erotus. Sakeuttimen ylitteenä saadaan liuos, jossa on vaiheen aikana liuennut sinkki sinkkisulfaattina ja jonkin verran myös rautaa liuenneena, ja liuos johdetaan neutraaliliuotusvaiheeseen. Sakeutuksen alitteena 5 saatu kiintoaine sisältää vaiheessa saostuneen jarosiitin, pasutteen ferriitin ja vielä liuknenemattoman rikasteen, ja tämä kiintoaine johdetaan konversiovaiheeseen.

Konversiovaiheen liuotus tapahtuu hapen ja elektrolyysin paluuhapon avulla 10 happoväkevyydessä, joka on luokkaa 25 – 70 g/l, edullisesti 30 – 50 g/l. Happopitoisuuden säätöön käytetään myös tuoretaa rikkihappoa, jolla korvataan koko prosessin sulfaattihäviöt. Myös tämä vaihe tapahtuu useammassa reaktorissa. Konversiovaiheen olosuhteissa pasutteen ja rikasteen sisältämä ferriitit liukenevat samoin kuin myös se osa rikasteesta, 15 joka on edellisessä vaiheessa jäänyt liuknenematta. Edellisessä vaiheessa muodostunut jarosiitti ei enää liukene, mutta liuennut ferriitti saostuu jarosiittina. Jarosiittia muodostuu tässä korkeammassakin happoväkevyydessä, sillä kiintoaineessa on runsaasti jarosiittiytimiä, jotka helpottavat saostumista.

20 Rikasteen liuotus tapahtuu sekä varsinaisessa rikasteen liuotusvaiheessa että konversiovaiheessa seuraavien reaktioiden mukaan:



eli summareaktion:



Kuten reaktioista nähdään, rikasteen sulfidin hapetus tapahtuu kolmiarvoisen raudan avulla, ja liuoksessa oleva kaksiarvoinen rauta hapetetaan vaiheeseen syötettäväällä hapella uudelleen kolmiarvoiseksi. Molemmissa vaiheissa suurin osa raudasta saostetaan jarosiittina, koska pasutteessa ja rikasteessa olevasta raudasta vain pieni osa tarvitaan rikasteen liuotukseen. Raudan saostuminen jarosiittina tapahtuu seuraavan reaktion mukaan, jossa 30 A voi olla alkali- tai ammoniumioni:



Jarosiitin saostumisreaktiossa muodostuva happo kuluu rikasteen liuotukseen.

- 5 Konversiovaiheen jälkeen ko. vaiheessa muodostunut liete voidaan johtaa vaahdotukseen. Vaahdotus ei ole vältämätön, jos jarosiitti ja rikkirikaste voidaan varastoida yhdessä. Vaahdotuksessa lietteestä erotetaan vaahdottamalla rikki ja liukinematta jääneet sulfidit. Sulfideista suurin osa on pyriittiä. Rikkirikaste erotetaan ja loppuliete johdetaan jarosiitin erotukseen.
- 10 Jarosiitin sakeutuksesta tuleva yliteliuos on hapan, rautaa ja sinkkiä sisältävä liuos, joka kierrätetään rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaiheeseen.

Edellä kuvatun rikasteen vastavirtaliuotuksen etuna voidaan pitää prosessin yksinkertaistumista. Kun rikasteen liuotus/jarosiitin saostusvaihe tapahtuu 15 neutraaliliuotusvaiheen jälkeen ja konversiovaihe viimeisenä, vaiheiden happopitoisuus nousee kiintoaineiden virtaussuunnassa. Vastaavasti kun liuosta syötetään vastavirtaan kiintoaineiden kulkusuuntaan nähden, vaiheiden happopitoisuus asteittain laskee. Tästä on seurauksena, että eri vaiheiden neutralointitarve pienenee. Aikaisemmin on esimerkiksi rikasteen 20 liuotuksesta tulevaa hapanta sinkkisulfaattiliuosta syötetty neutraaliliuotusvaiheeseen ja tämä hapan liuos on aiheuttanut suuren neutralointitarpeen. Tämän menetelmän mukaisesti neutraaliliuotukseen syötettävä liuos tulee 25 vaiheesta, jossa happopitoisuus pidetään matalana. Kun neutraaliliuotukseen tulevan liuoksen happopitoisuus on matala, myös sen rautapitoisuutta ja erityisesti liuoksessa olevan kaksi- ja kolmiarvoisen raudan suhdetta voidaan säätää. Kuten edellä mainittiin, neutraaliliuotusvaiheessa tapahtuvassa kaksiarvoisen raudan hapetuksen yhteydessä voidaan keraaostaa myös germanium ja antimoni.

## PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä sinkin talteenottamiseksi sinkkipasutteesta ja sinkkisulfidirikasteesta sinkin elektrolyyttisen saostuksen yhteydessä, jolloin ensimmäisestä liuotusvaiheesta saatava sinkkisulfaattiliuos johdetaan liuospuhdistuksen jälkeen sinkkielektrolyysiin ja raaka-aineiden sisältämä rauta saostetaan jarosiittina, **tunnettua** siitä, että sinkkipasutteen ja sinkkisulfidirikasteen liuotus suoritetaan kolmessa vaiheessa atmosfäärisissä olosuhteissa ja lämpötilassa 80 °C – liuoksen kiehumispiste, jolloin kiintoaine ja liuos kulkevat toisiinsa nähdien vastavirtaan ja liuotusvaiheiden happopitoisuus nousee kiintoainevirtauksen suuntaisesti.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että sinkkipasute johdetaan ensimmäiseen liuotusvaiheeseen, neutraali-liuotukseen, jossa liuotus suoritetaan pH-alueella 2 – 5.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että sinkkirikaste ja neutraaliliuotusvaiheen kiintoaine johdetaan toiseen liuotusvaiheeseen, joka on rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaihe, ja jossa happopitoisuus pidetään alueella 2 - 20 g/l  $H_2SO_4$ .
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että toisessa liuotusvaiheessa happopitoisuus pidetään alueella 5 – 15 g/l.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 4 mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaiheen kiintoaine johdetaan liuotuksen viimeiseen vaiheeseen, konversiovaiheeseen, jossa happopitoisuus pidetään alueella 25 -70 g/l  $H_2SO_4$ .

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että viimeisessä liuotusvaiheessa hoppopitoisuus pidetään alueella 30 – 50 g/l.
- 5 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sinkkipasutetta liuotetaan neutraaliliuotusvaiheessa rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaiheesta tulevalla sinkin ja raudan sulfaatteja sisältäväällä liuoksella ja elektrolyysin paluuhapolla.
- 10 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että neutraaliliuotusvaiheeseen johdetaan happea ja/tai ilmaa ferro-raudan hapettamiseksi ja saostamiseksi hydroksidina  $\text{Fe(OH)}_3$ , joka kerasaostaa liuoksessa olevia haitallisia hivenaineita.
- 15 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että haitalliset hivenaineet ovat germanium ja antimoni.
- 10 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaiheessa liuotus suoritetaan konversiovaiheesta tulevan, sinkkiä ja rautaa sisältävän hoppaman sulfaattiliuoksen ja hapen ja/tai ilman avulla.
- 20 11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaiheessa hoppaston säätö suoritetaan paluuhapon avulla.
- 25 12. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaiheeseen syöttää alkali- tai ammoniumioneja jarosiitin saostamiseksi alkali- tai ammoniumjarosiittina, ja jarosiittiytimiä kierrätetään vaiheen sisällä.

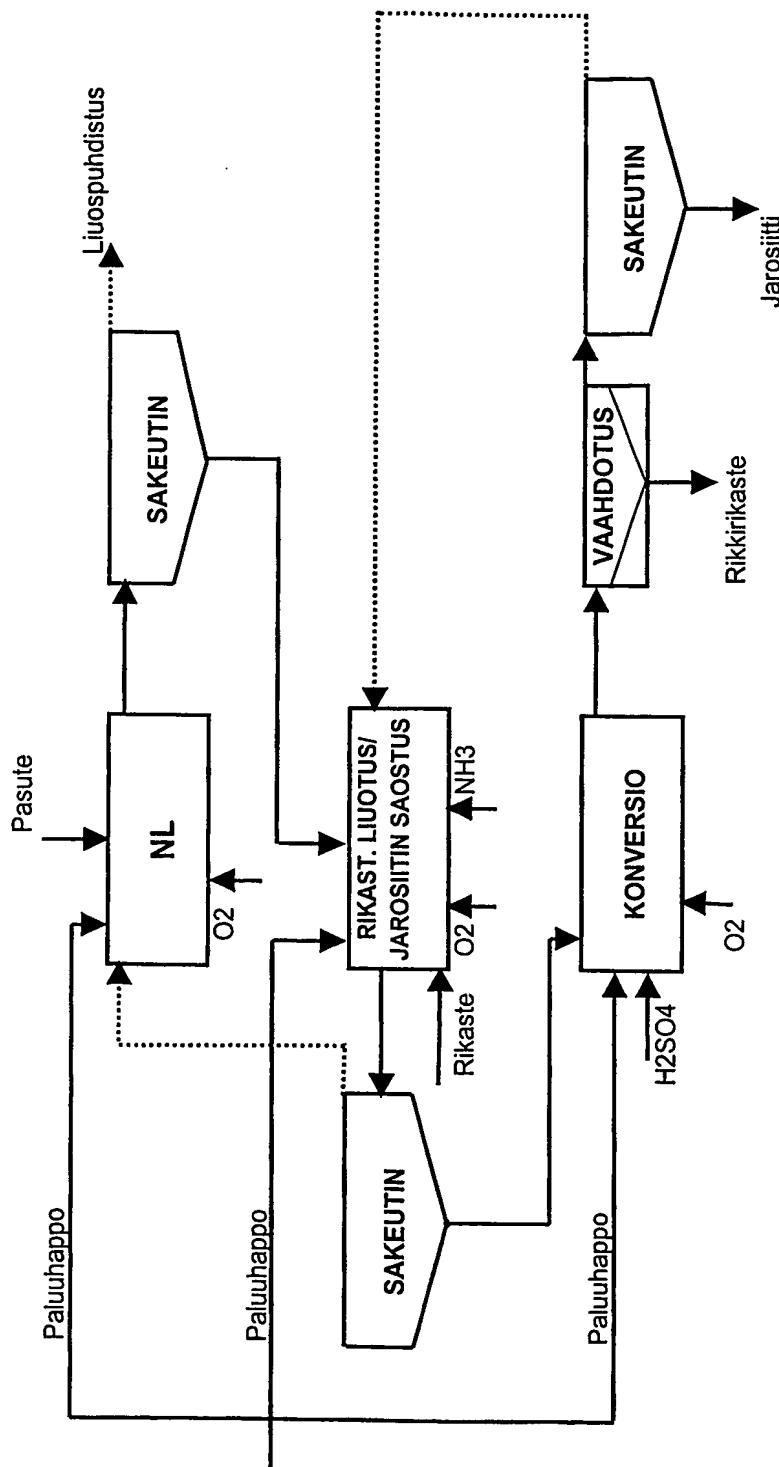
5

13. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikasteen liuotus- ja jarosiitin saostusvaiheesta jäänyttä kiintoainetta, joka sisältää liukenevematta jääneet ferriitit, osan rikasteesta sekä muodostuneen jarosiitin, liuotetaan elektrolyysin paluuhapon ja hapen avulla konversiovaiheessa ferriittien ja loppurikasteen liuottamiseksi ja liuonneen raudan saostamiseksi jarosiittina.
  
14. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikasteen konversiovaiheessa muodostuneelle kiintoaineelle suoritetaan vaahdotus rikkirikasteen muodostamiseksi.

10

## TIIVISTELMÄ

Keksintö kohdistuu menetelmään sinkkiä sisältävien materiaalien liuottamiseksi sinkin elektrolyyttisen 5 talteenoton yhteydessä. Menetelmän mukaisesti lähtömateriaaleja eli sinkkipasutetta ja sinkkisulfidia liuotetaan kolmessa vaiheessa, joissa vaiheiden rikkihappopitoisuus nousee kiintoaineen kulkusuunnan mukaisesti. Liuotusvaiheissa muodostuneet 10 kiintoaine ja liuos johdetaan koko prosessin ajan toisiinsa nähden vastavirtaan.



## Kuva 1